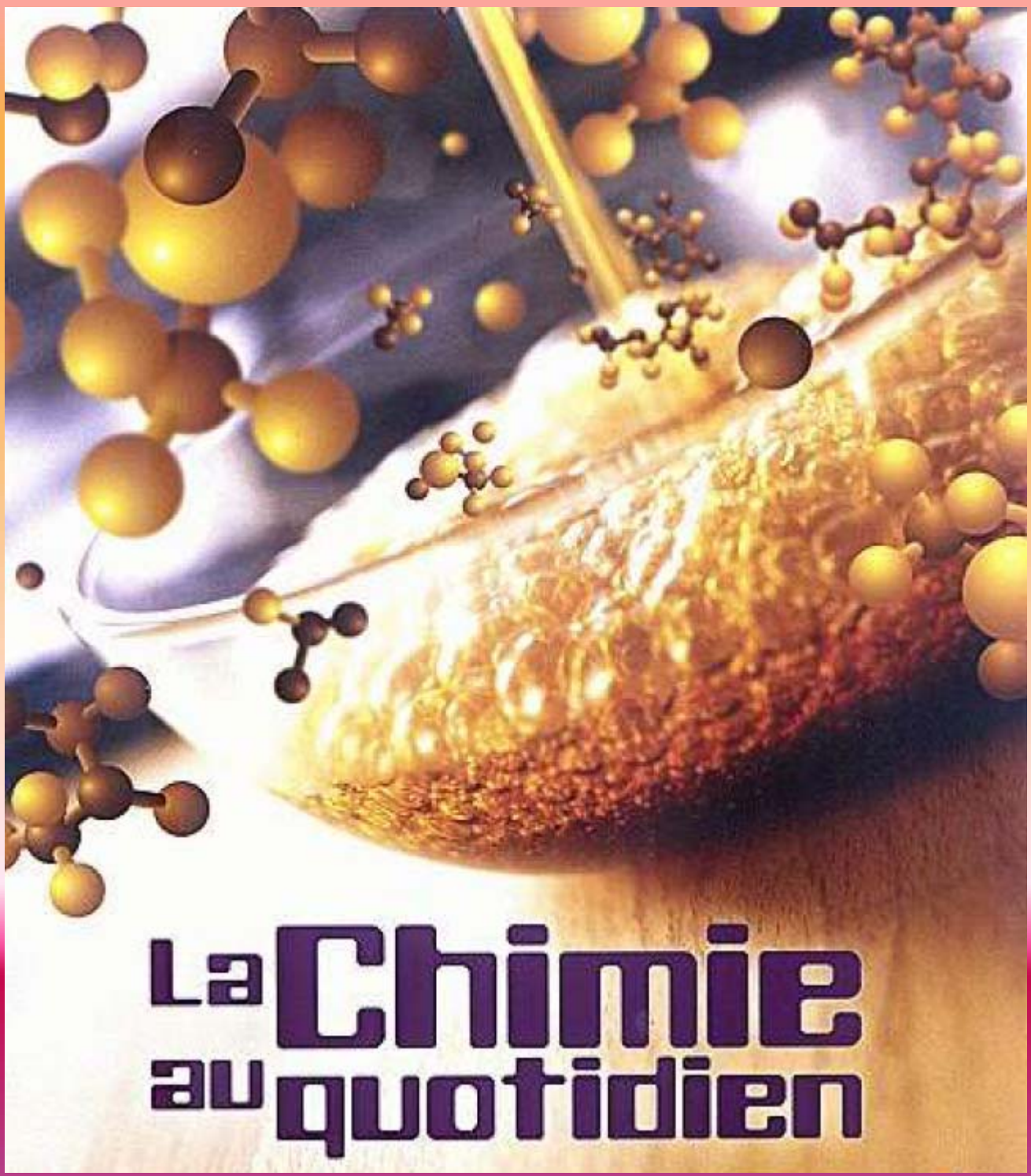



Nathalie Vaeck

# Cours CHIM-F-501 : Mode d'emploi

Deux titulaires: Fanny Kirsch (Andrée De Mesmaeker)
akirsch@ulb.ac.be

et Nathalie Vaeck
nvaeck@ulb.ac.be

Nous sommes dans le système Bologne!
Cours 12 heures de théorie et 12 heures d'exercices!

Exercices= exposé par les étudiants sur un sujet ayant à voir avec la CHIMIE!!

Exposé fait ± 20 minutes (± = 19 ou 21 mais pas plus!!!)
L'exposé (niveau 1ère candi) peut contenir une petite démonstration.
2 à 3 exposés maximum par lesson.

Un résumé (± une page) doit être remis au responsable au plus vite et au moins deux semaines avant la présentation.

PRESENCE : Les étudiants sont tenus de participer au moins à la moitié des cours (les présences sont vérifiées). Si un étudiant se voit dans l'impossibilité d'assister à la moitié des cours, il doit passer un examen sur la partie théorique du cours en plus de son exposé.

Cotes : Une cote sera donnée par F. Kirsch et N. Vaeck qui toutes deux assisteront aux exposés. Elle reflètera

1. L'appréciation sur la présentation orale

2. L'appréciation sur le support écrit (PPT, transparents ou tableau)

3. L'appréciation sur le contenu chimique c-à-d les fautes de chimie ne sont pas acceptables!

4. Si le sujet n'est pas relié DIRECTEMENT à la chimie, des points seront retirés!

5. Si l'étudiant doit présenter un examen écrit, cette cote n'est pas reprise dans la note finale. TOUTEFOIS, si elle est inférieure à 10, l'étudiant ne pourra pas présenter son exposé et la cote finale correspondra à la cote théorique.

Questions???

Un sujet s’apparentant à de la CHIMIE!!

Qu’est ce que la Chimie: « *La **chimie** est la science qui étudie la composition, les réactions et les propriétés de la matière. La chimie est par nature interdisciplinaire et relie les sciences naturelles, elle a un rôle indispensable dans le fonctionnement de notre monde et dans l'existence de la vie.”*

Chimie biologique - biochimie
Chimie analytique,
Chimie des matériaux,
Chimie inorganique,
Chimie organique,
Chimie physique,
Chimie théorique

Ou encore: Astrochimie, Chimie atmosphérique, Chimie bioinorganique, Chimie bioorganique, Chimie environnementale, Chimie industrielle, Chimie médicinale, Chimie nucléaire, Chimie organométallique, Chimie des polymères, Chimie des solutions, Chimie supramoléculaire, Chimie verte, Génie chimique, Géochimie, Nanotechnologie (nanosciences), Pétrochimie, Pharmacologie, Photochimie, Phytochimie.

Wikipedia

ATTENTION !!!!! Pas de collection de papillons!!!

# Introduction: L'image de la chime!

*“Comme on brûlait les sorcières et qu’on accusait les alchimistes d’hérétiques, les chimistes contemporains sont, aujourd’hui, eux aussi montrés du doigt. Pourtant, si Prométhée est, Prométhée devait être chimiste, car il ne faut pas oublier que le premier acte civilisateur de l’homme, le feu, fut la reproduction d’une réaction chimique et qu’aucune autre science n’a autant participé au confort de l’homme et à la modernité.*

*Seulement cette maîtrise des éléments qui nous entourent et de l’acte créateur, même débarrassée de l’ésotérisme de ses débuts, fascine et fait peur et l’histoire de la chimie reste malheureusement un mélange curieux d’ambroisie et de boue.*

*Gaz de combat, bombes, déchets industriels, pollution et réchauffement planétaire semblent être les premières images qui sautent aux yeux dès que l’on parle de chimie et la prise de conscience des dix dernières années des dangers encourus par notre planète a désigné cette science comme le parfait bouc émissaire, l’accusant de tous les maux.*

*Avouer être chimiste est donc devenu de plus en plus difficile à assumer face aux idées reçues des biens pensants et des mouvements néo-écologistes à la mode.*

*Il est donc inévitable de se poser la question, si être chimiste est devenu politiquement incorrect ?*

*La réponse est, malheureusement, un effroyable oui.*

*Pourtant s’il faut absolument trouver une cause à la situation planétaire, c’est plus dans le comportement consommateur outrancier et le modèle socio-économique de nos sociétés modernes qu’il faut chercher. La chimie subit, donc, les revers d’une mauvaise presse d’une part et de son implication trop directe dans l’économie du toujours plus, toujours mieux, toujours moins cher.*

*L’évolution des mentalités passe par la prise de conscience du grand publique du non sens du débat sur l’éthique d’une science. C’est l’usage de cette science, la façon de produire et celle de consommer qui doit être soumis à cette notion.*

*D’ailleurs, la chimie porte les réponses à ces maux en elle même et ce ne sont que les législations et les mentalités qui font obstacle à la mise en place d’un comportement plus consciencieux.”*

http://maroumarou.blogspot.com/2007/06/comment-peut-on-tre-chimiste.html

Chimie et société

carburants: opérations de raffinage du pétrole, analystes pour suivre la qualité des produits finis
contrôle chimique des centrales nucléaires (de l'évolution du combustible ou de son environnement )
détection de la pollution de l’air
revêtement routier
pneumatique
extraction et purification du sucre
engrais, fertilisants, insecticides
antioxydants, conservateurs,
emballages, en carton ou en plastique
médicaments : pilule anticonceptionnelle, aspirine, molécules anticancéreuses …
les fibres artificielles (protection du froid, de la chaleur, résistance aux intempéries, tissus intelligents ... )
peintures
colorants
colles
papier, encre d'imprimerie
fils conducteurs et antennes, écrans, composants électroniques

etc etc …..

1) Le bilan positif de l'action des chimistes doit être reconnu. Il ne faut plus rendre les chimistes ni leur spécialité, responsables de tous les maux ;

2) Il faut attribuer aux chimistes les actions positives dont ils sont à l'origine et qui sont souvent porter au bénéfice d'autres disciplines. Par exemple un médicament synthétisé par un chimiste est obligatoirement le résultat unique d'une victoire de la médecine.

3) Au lieu d'insister seulement sur les côtés négatifs d'une découverte chimique, une analyse objective de son apport à la société doit être pratiquée avant toute diffusion ou prise de position.

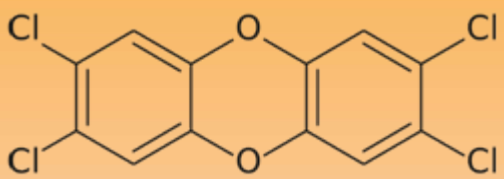
Néanmoins !!!!!

Nous allons examiner trois grandes catastrophes « chimiques » et essayer de les analyser de manière scientifique.

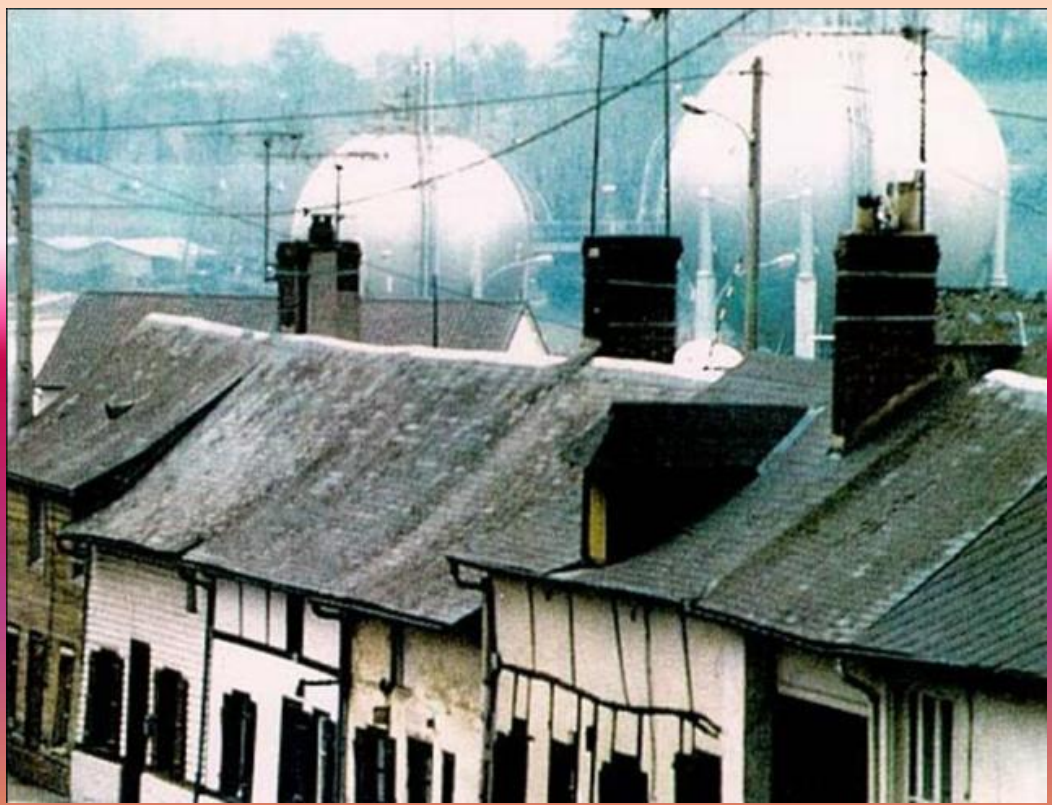
- Seveso
- Bhopal
- AZF Toulouse

Catastrophe de Seveso 10 juillet 1976

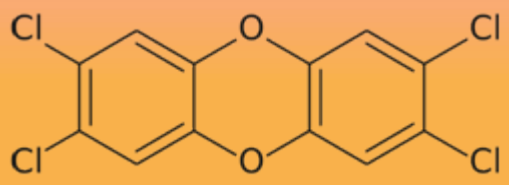
La surchauffe d'un réacteur fabricant du 2,4,5-trichlorophénol libére un nuage toxique contenant plusieurs produits dont le 2,3,7,8-tetrachlorooxanthrène ( ou dioxine de Seveso).




http://www.unu.edu/unupress/unupbooks/uu21le/uu21le00.htm#Contents



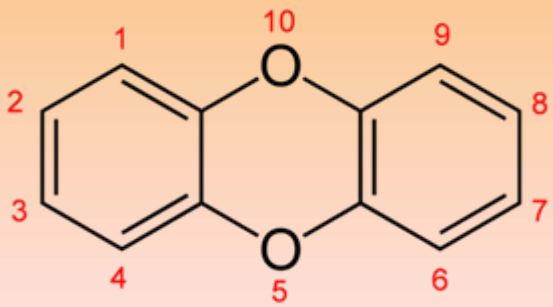
## Rappel de Nomenclature: Dioxine



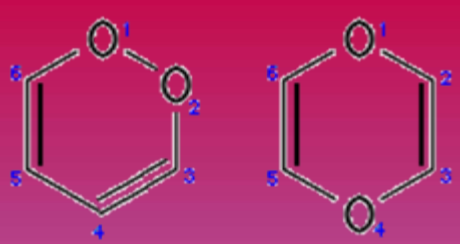

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Demo: http://www.iupac.org/nomenclature

## Oxanthrène



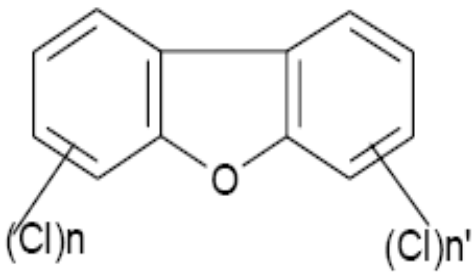

Dibenzo-1,4-dioxine ou dibenzo-p(ara)-dioxine



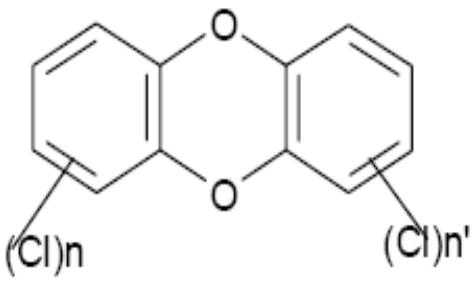

2,3,7,8-tetrachlorooxanthrène ou
2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine
ou encore 2,3,7,8-TCDD

# Dioxines : de quoi parle-t-on?

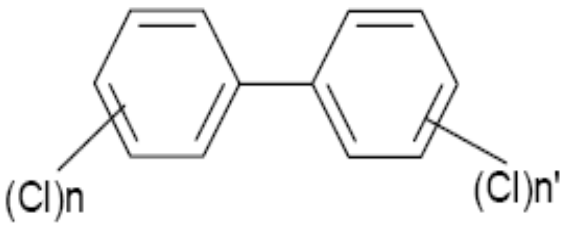
Les dioxines sont des hydrocarbures polyaromatiques halogénés (HPAH) qui sont le plus souvent chlorés et parfois bromés




**POLYCHLORODIBENZOFURANES**
**PCDFs**
135 congénères 10 toxiques




**POLYCHLRODIBENZO-PARA-DIOXINES**
**PCDDs**
75 congénères 7 toxiques



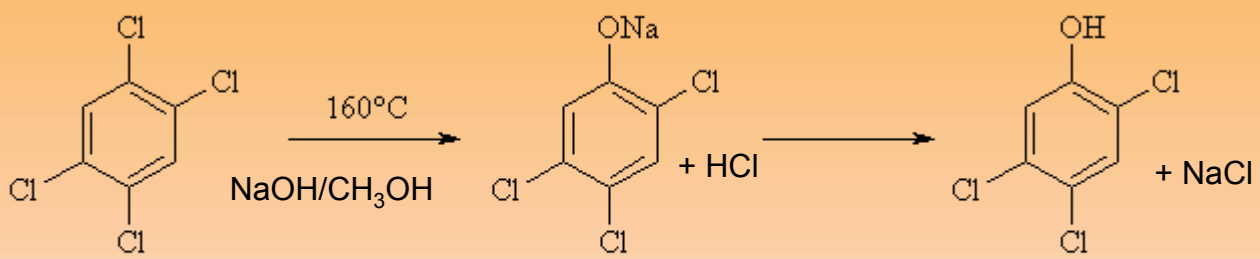

**POLYCHLOROBIPHENYLES**
**PCBs**
209 congénères

PCBs co-planaires
13 dioxin-like

## Que c'est-il passé à Seveso?

L'usine produisait du 2,4,5-trichlorophénol (fabrication de pesticides
Cet accident se traduisit par la libération de 1 à 5 kg de 2,3,7,8-TCDD.

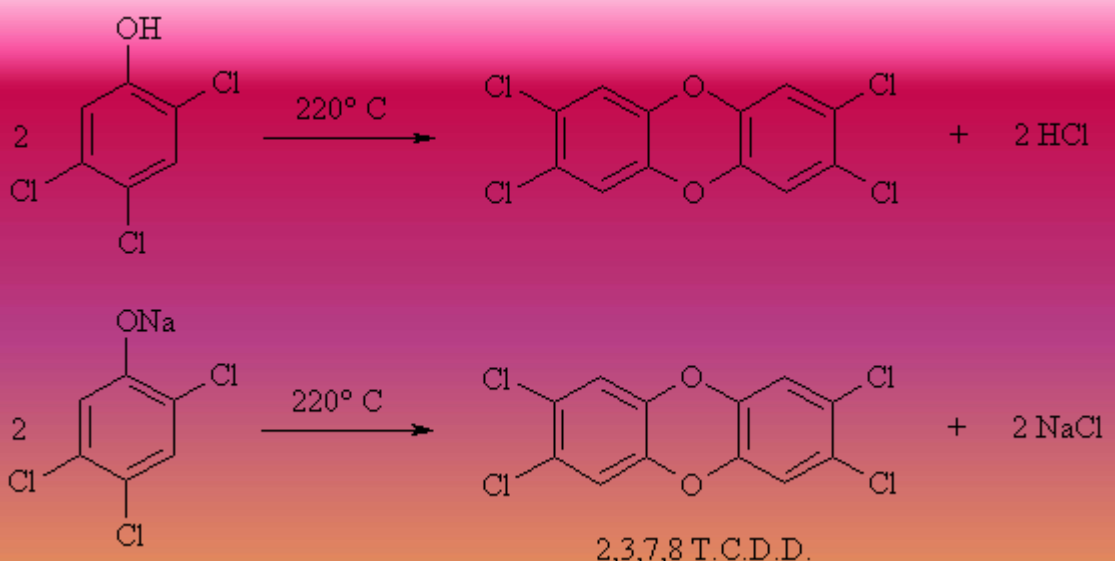
La réaction principale de production du 2,4,5-trichlorophénol se fait selon la substitution nucléophile:




1,2,4,5 tétrachlorobenzène

2,4,5 trichlorophénol

Cependant si la température augmente et atteint 220°C, il se forme un nouveau produit: la 2,3,7,8-TCDD par double déhydrochloration




2,3,7,8 T.C.D.D.

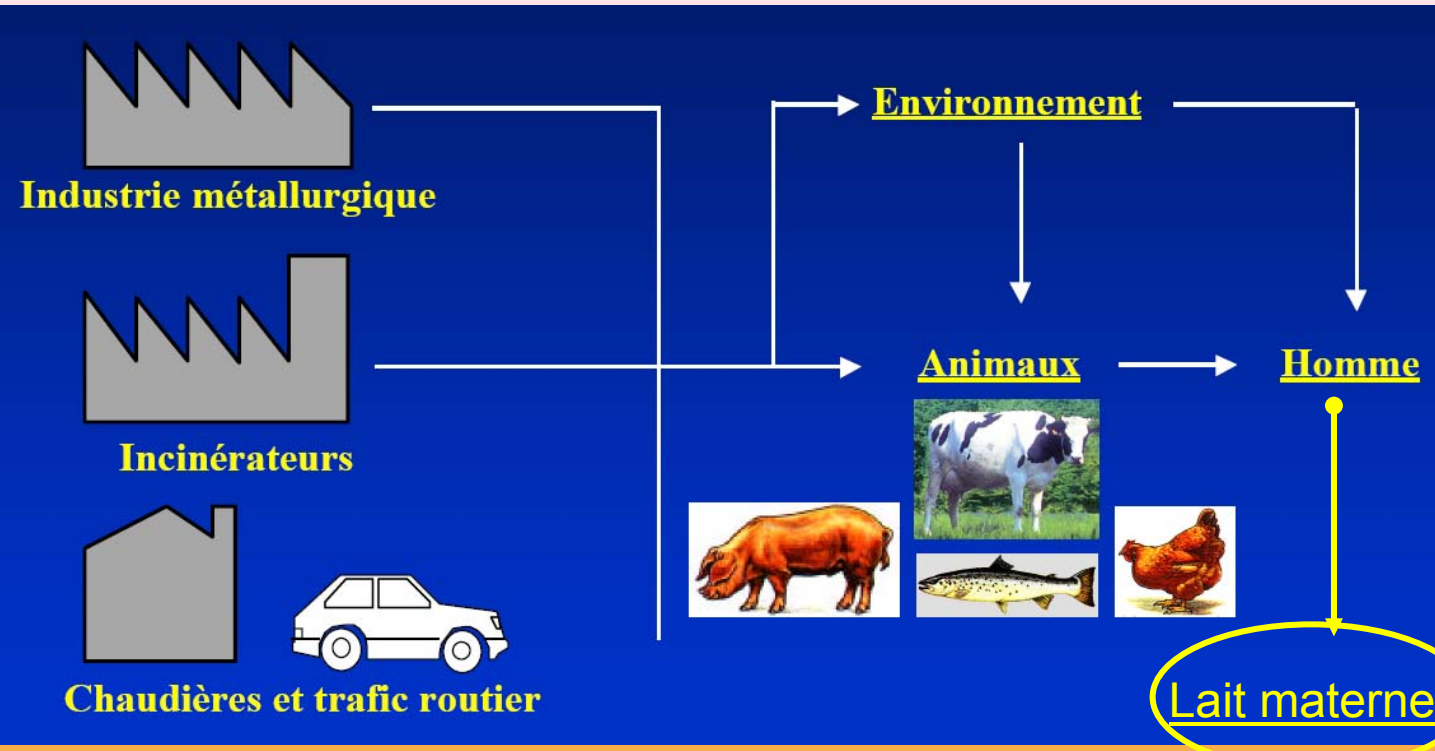
# Sources des dioxines dans l'environnement:

**Emissions de dioxines.**

En 1995, la plus importante source de libération de dioxines aux Etats-Unis était l'incinération.

| | |
|---|---|
| Incinération | 31 % |
| Déchets brûlés dans les jardins ou arrière-cours | 19 % |
| Feux dans les décharges | 19 % |
| Extraction de métaux non-ferreux | 11 % |
| Production d'énergie | 6 % |
| Feux de forêt, de broussailles, de paille... | 4 % |
| Boues municipales non incinérées | 4 % |
| Fours à ciment | 3 % |
| Divers | 5 % |

Ces composés sont extrêmement stables: très peu réactifs chimiquement, résistants à la chaleur, ils sont très peu solubles dans l'eau mais lipophiles. Ils persistent ainsi longtemps dans l'environnement et passent facilement dans la chaîne alimentaire.



La toxicité de la 2,3,7,8-TCDD peut être comparée à celle d'autres produits toxiques:

| Substances toxiques | Dose mortelle µg/kg pour la souris en sous cutanée |
|---|---|
| Botulisme A | 0.00003 |
| Ricine | 0.02 |
| 2,3,7,8-TCDD | 1 |
| Aflatoxine B1 | 10 |
| Strychnine | 500 |
| Cyanure de sodium | 10000 |

- Doses sans effets chez l'animal le plus sensible (DSE) selon l'OMS :

  10 - 40 pg/kg/jour (pg=picogramme $10^{-12}$ gr)

- Absorption journalière tolérable pour l'homme selon l'OMS :

  1 - 4 pg/kg/jour

Les effets à cours termes chez l'homme (établis) :

- Chloroacné
- Féminisation de la descendance

Les effets à longs termes chez l'homme (non-confirmés) :

Pas l'analyse épidémiologique suffisante mais chez différents animaux (rat, souris, hamster, singe etc...)

- Effets cancérogènes (foie, thyroïde, poumons, etc...)
- Effets sur la reproduction et le développement (avortement, malformations, stérilité etc...)
- effets sur les défenses immunitaires
- etc....

Seveso

193 personnes, soit 0,6 % des habitants de la zone concernée, ont été atteintes de chloracné, essentiellement des enfants. Aucune n'est décédée, un petit nombre seulement a gardé des séquelles. Parallèlement, la moyenne des cancers et des malformations fœtales n'a pas augmenté de manière significative. La seule victime indirecte fut le directeur de l'usine qui a été assassiné par les Brigades Rouges. En revanche, sur le plan écologique: outre les 3 300 animaux domestiques morts intoxiqués il faut abattre près de 70 000 têtes de bétail. Par ailleurs, les sols agricoles et les maisons nécessiteront de lourds travaux de décontamination.

# Belgique 1999 .... ?

• 50 kg de PCBs dioxin-like sont déversés dans un container public de recyclage des huiles (pratique interdite depuis juin 1999).

• Ces huiles ont été recyclées en alimentation animale.

• L'incident c'est produit en janvier 1999. Les premiers signes d'empoisonnent des volailles sont observés en février.
La contamination a été détectée en mai 1999.

• La contamination de la chaîne alimentaire était déjà largement finie en mai 1999.

• Mise en place des normes de tolérances dans les différentes denrées alimentaires

• Programme intensif d'analyse de la chaîne alimentaire
(le plus large jamais mis sur pied)

• Conclusion: contamination très limitée dans le temps qui n'affecte qu'une très petite partie de la chaîne alimentaire.
Une estimation montre que dans le pire des cas le taux de PCBs aurait pu être doublé, ce qui équivaux aux taux observés dans l'être humain dans les années 1980 ou aux taux observés chez les consommateurs de poissons ou de fruits de mer.

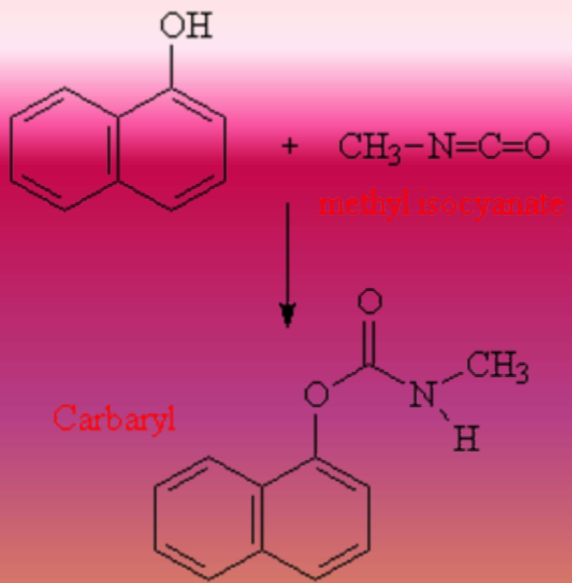
# Catastrophe de Bhopal 3 décembre 1984

Un nuage toxique d'isocyanate de méthyle ($H_3C$-N=C=O) s'échappait d'une usine filiale de la multinationale américaine Union Carbide. La catastrophe causa plusieurs milliers de morts (entre 16 000 et 30 000 personnes) et plus de 300 000 malades, dont beaucoup, handicapés, vivent toujours dans des conditions déplorables.

(http://fr.mondediplo.com/2004/12/BAILLY/11723

L'isocyanate de méthyle

L'usine de Bhopal produisait un insecticide (carbaryl ou Sevin) à partir d'isocyanate de méthyle

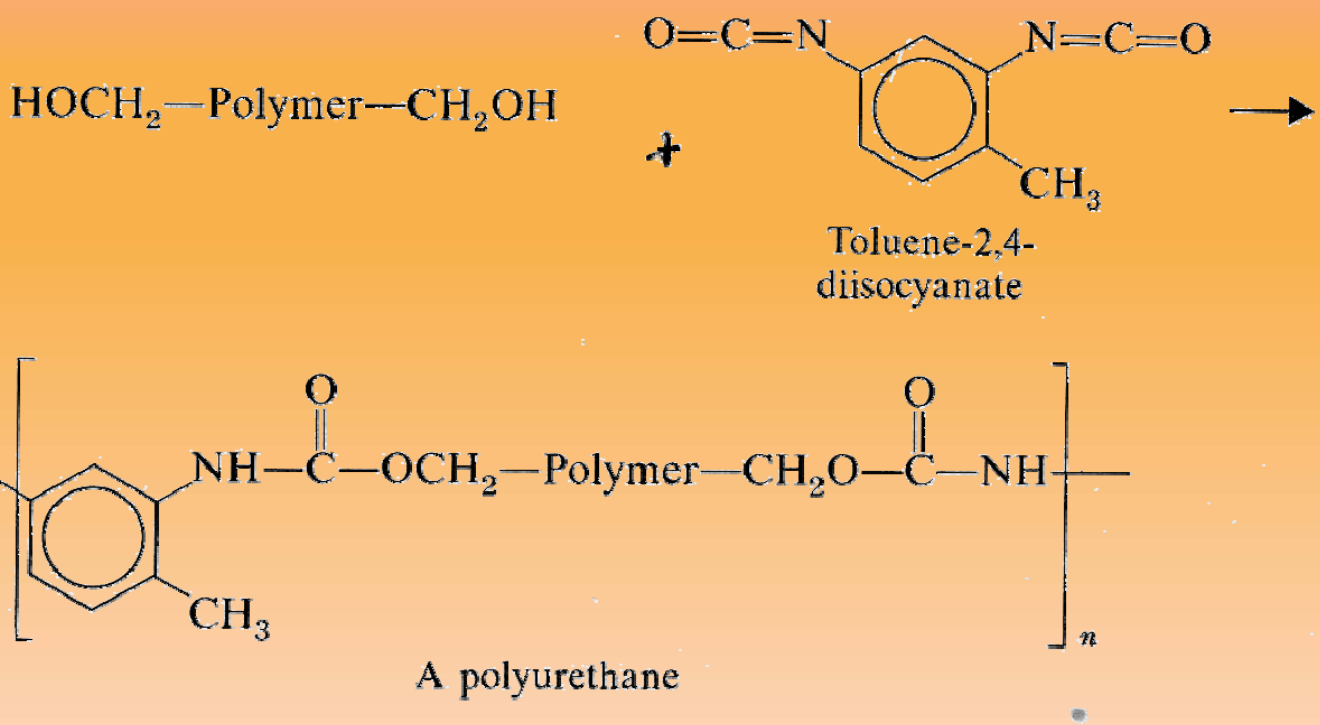


Or l’isocyanate de méthyle réagit fortement avec l'eau pour former un acide carbamique qui est très instable et qui se décompose spontanément en méthylamine et en dioxyde de carbone

$$CH_3\text{-}N{=}C{=}O + H_2O \rightarrow CH_3\text{-}NH\text{-}C(OH){=}O \rightarrow CH_3\text{-}NH_2 + CO_2$$

La pression en $CO_2$ a créé une brèche dans le réservoir d’isocyanate de méthyle, ce qui provoqua la fuite d’un nuage toxique de ce gas.

## Uréthanes connus




## Utilisations

- isolation
- sièges, rembourrage
- colles
- roues et roulettes (patin à roulettes, planche à roulettes, Caddy)
- éléments de décoration
- planches de surf ou planches à voile
- la coque des bateaux est souvent constituée de mousse de polyuréthanne intégrée à une double peau de fibre de verre
- préservatifs, gants chirurgicaux
- Lycra
- laques, peintures, vernis
- etc …

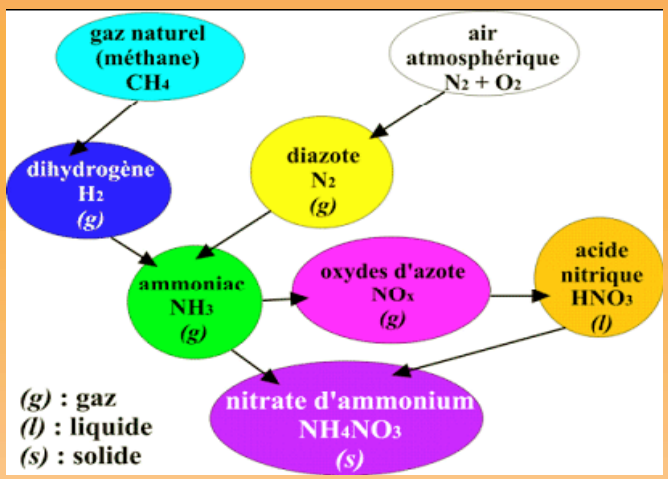
Catastrophe de l'usine AZF (*AZ*ote *F*ertilisants) de Toulouse:

Le 21 septembre 2001, un stock d'environ 300 - 400 tonnes de nitrate d'ammonium déclassé destiné à la production d'engrais a explosé creusant un cratère de près de 30 mètres de diamètre et d'une dizaine de mètres de profondeur. Le bilan est de 30 morts 2500 blessés graves et près de 8 000 blessés légers.

google earth

# Le nitrate d'ammonium

## 1. Fabrication




1. conversion du méthane pour donner le dihydrogène

   $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$

   $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

2. synthèse de l'ammoniac (procédé de Haber-Bosch)

   $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

3. oxydation de l'ammoniac

   $2NH_3(g) + 5/2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) + 3H_2O(l)$

   $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

4. hydratation des oxydes

   $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$

5. réaction entre acide nitrique et ammoniac

   $NH_3(g) + HNO_3(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$

Procédé de Haber-Bosch (un peu d'histoire)

Fritz Haber: Durant la période de 1894 à 1911, il développe avec Carl Bosch, un procédé de formation catalytique de l'ammoniaque à partir d'hydrogène et d'azote, que BASF adoptera en 1910. Pendant la Première Guerre mondiale, il travaille activement à la mise au point d'armes chimiques. Il orchestre la première attaque allemande sur Ypres. Ensuite, Haber poursuit ses essais ce qui lui vaudra d'être condamné pour crime contre l'humanité.

Haber, prix Nobel de Chimie en 1918
(pour la synthèse de l'ammoniac) se réfugie quelque temps en Suisse. La Constante d'Haber désigne toujours la dose minimale de gaz fatale à l'homme. Il s'intéressa également aux pesticides et mit au point le Zyklon B, produit qui sera employé des années plus tard dans les chambres à gaz des camps d'extermination nazis.

Haber étant juif, les lois nazies l'obligèrent à prendre sa retraite après la promulgation des lois antisémites et à émigrer en 1934. Il avait obtenu un poste à Cambridge mais mourut la même année lors de son passage à Bâle.

Clara Immerwahr, épouse Fritz Habber en 1900. Comme Haber, elle grandit dans la communauté juive de Breslau (Pologne). Elle devient la première femme à obtenir un doctorat en chimie de l'Université de Breslau. Losrqu'elle épouse Haber, elle est forcée par les circonstances d'abandonner sa carrière scientifique.

En 1915, quelques jours après la première attaque allemande au gas de combat sur Ypres, Clara qui réprouve ce dévoiement de la science et se donne la mort avec le pistolet de service de son mari.

Carl Bosch (1874-1940)
Il entre à la Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF), dont il devient directeur général en 1910. À partir du procédé découvert par Fritz Haber, son beau-frère, il lance la production commerciale de l'ammoniac, combinaison d'hydrogène et d'azote.

La production industrielle d'ammoniac étant devenue indispensable pour l'élaboration des nitrates pour la fabrication d'explosifs, Bosch dirige alors la construction d'une usine consacrée à cette activité afin de rencontrer la très forte demande en nitrate d'ammonium au moment où la salpètre venant du Chili ne pouvait être garantie car cette industrie était entièrement aux mains des anglais. Il a été suggéré que la première guerre mondiale aurait pu prendre fin en 1916 par la rédition de l'Allemagne faute de munition sans ce procédé de fabrication.

Il met également au point d'autres méthodes reposant sur l'utilisation de hautes pressions. En 1931, il obtient, conjointement avec Friedrich Bergius, le prix Nobel de chimie pour ses recherches sur les réactions sous haute pression.

## 2. Pourquoi utilise-t-on le nitrate d'ammonium comme engrais?

Seulement 1% de l'azote terrestre est présent dans les sols et dans les cours d'eau où il est accessible aux être vivants et encore…

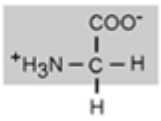
Les protéines sont composées de 20 acides aminés différents. Dix de ces acides aminés ne peuvent pas être fabriqués par les humains et doivent provenir de l'alimentation et donc d'une manière ou d'une autre des plantes.

| Non essentiel | Essentiel |
|---|---|
| Alanine | Arginine |
| Asparagine | Histidine |
| Aspartate | Isoleucine |
| Cysteine | Leucine |
| Glutamate | Lysine |
| Glutamine | Methionine |
| Glycine | Phenylalanine |
| Proline | Threonine |
| Serine | Tryptophan |
| Tyrosine | Valine |

# Rappel: Un peu de chimie des acides aminés

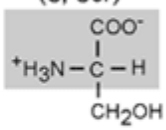
Cas à part

Glycine (G, Gly)

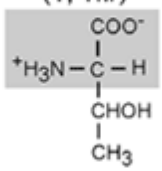


Polaires et non-chargés

Sérine (S, Ser)

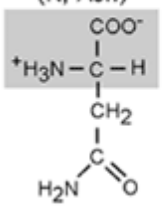


Thréonine (T, Thr)

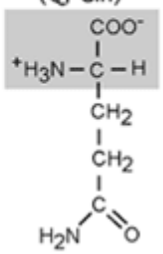


*Hydroxyl-*

Asparagine (N, Asn)



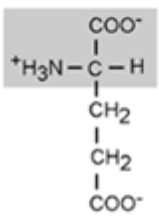
Glutamine (Q, Gln)



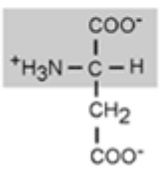
*Amido-*

Polaires et chargés

Acide glutamique (E, Glu)

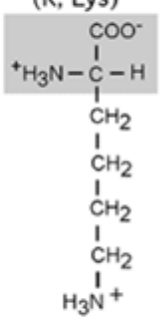


Acide aspartique (D, Asp)

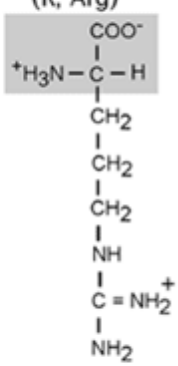


*Négativement*

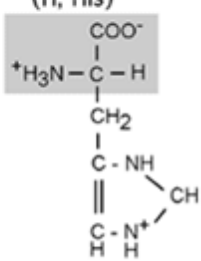
Lysine (K, Lys)



Arginine (R, Arg)



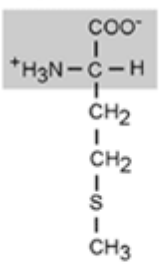
Histidine (H, His)



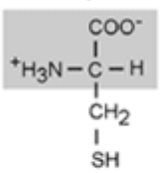
*Positivement*

Non-polaires

Méthionine (M, Met)

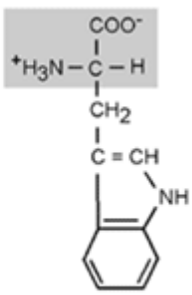


Cystéine (C, Cys)

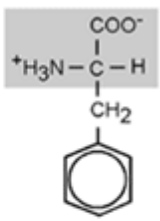


*Contenant du soufre*

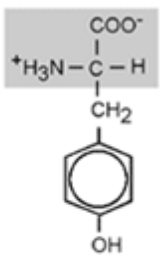
Tryptophane (W, Trp)



Phénylalanine (F, Phe)



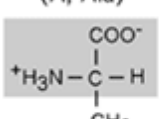
Tyrosine (Y, Tyr)



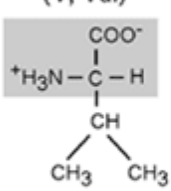
*Aromatiques*

Non-polaires

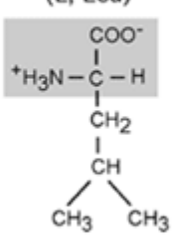
Alanine (A, Ala)



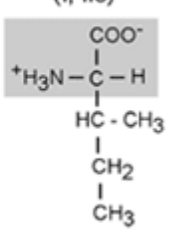
Valine (V, Val)



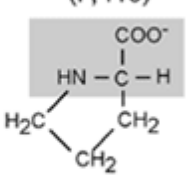
Leucine (L, Leu)



Isoleucine (I, Ile)



Proline (P, Pro)

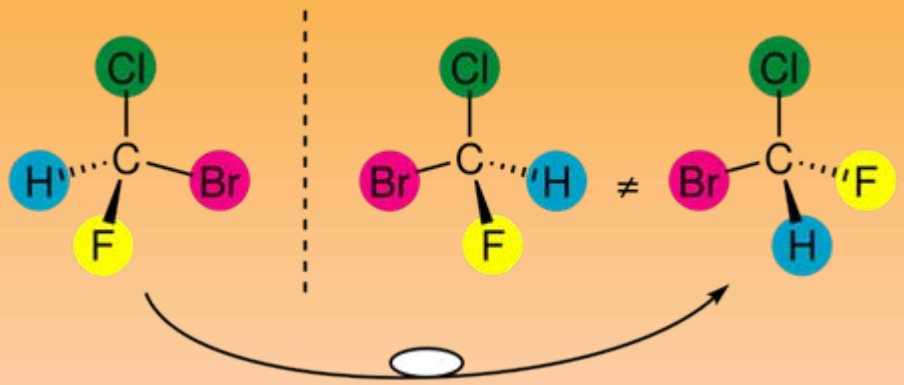


*Aliphatiques*

# Rappel: La chiralité des molécules

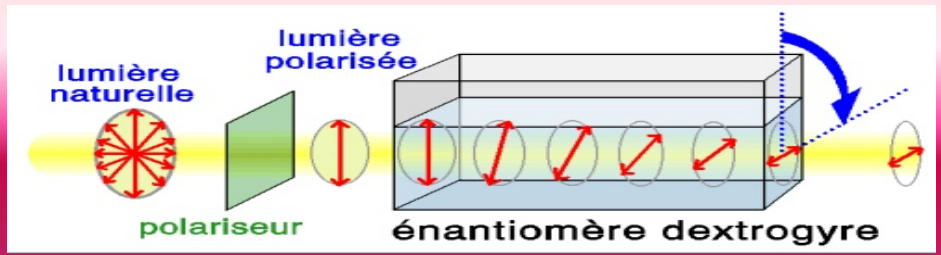
Chiralité:

- Propriété que possède tout objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir.
- En général, les molécules chirales ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie.



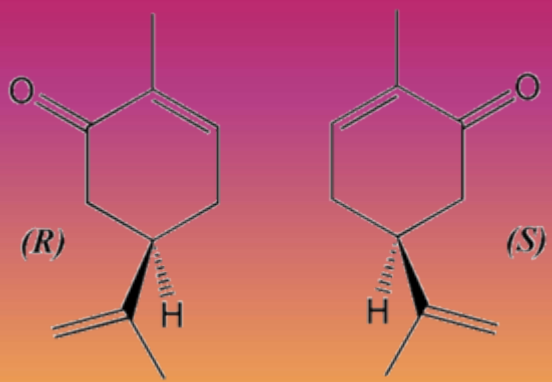

Attention à la nomenclature! R (rectus) et S (sinister) en chimie et L (levogyre) et D (dextrogyre) en biologie

- Les énantiomères ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée.



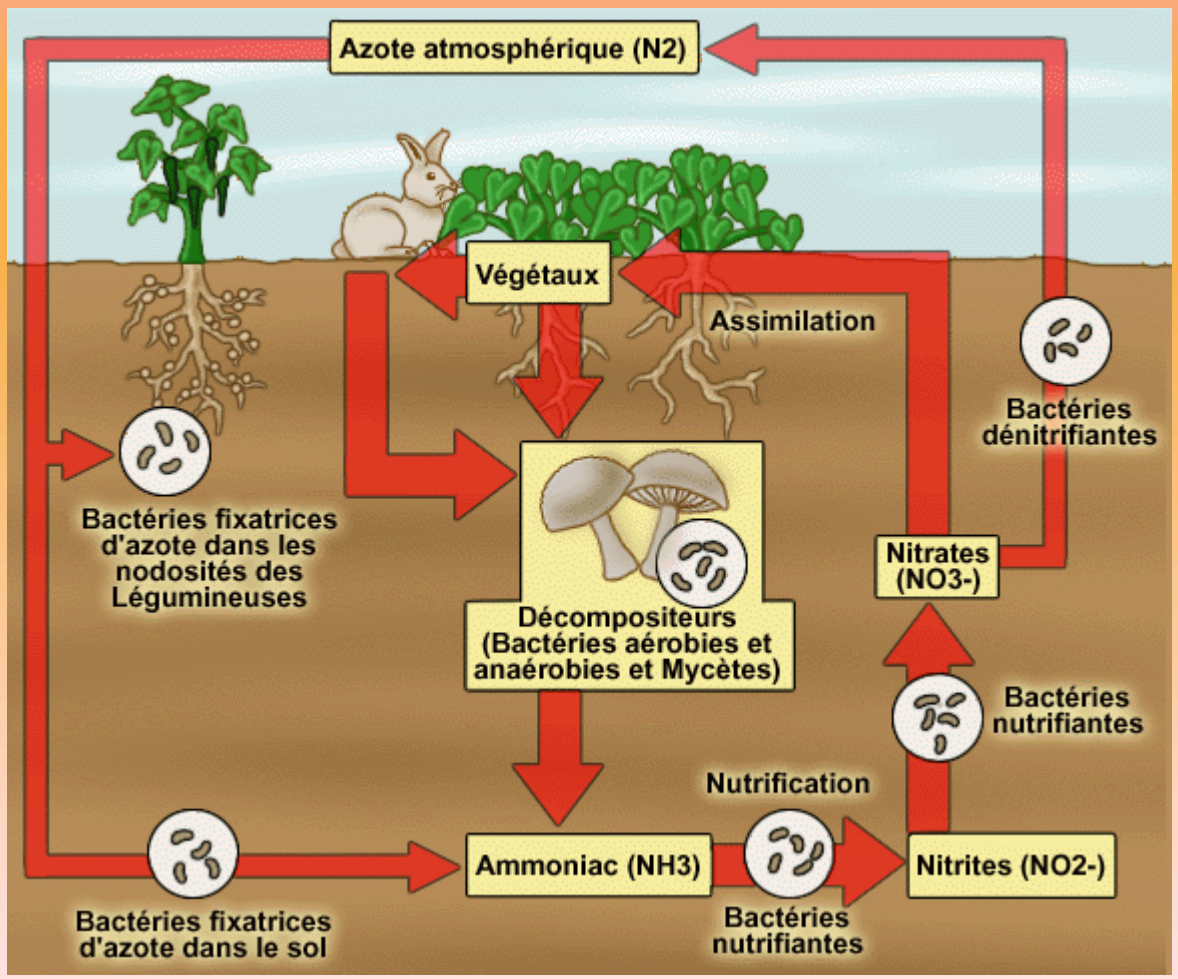

Exemple: carvone

essence de fenouil, aneth ou cumin




essence de menthe verte

# Comment les plantes acquièrent-elles leur azote?




Les plantes utilisent les nitrates du sol. Toutefois, la fixation dans le sol se fait à partir de bactéries ou de champigons qui décomposent la matière organique. Ceux-ci produisent en fait de l'ammoniac ($NH_3$) toxique pour les plantes. D'autres bactéries se chargent de transformer l'ammoniac en nitrites et ensuite en nitrates. Le seul problème vient du fait que ces dernières bactéries libèrent également de l'azote $N_2$ gazeux qui est donc perdu pour les êtres vivants. C'est ici que jouent les plantes telles que les légumineuses. Celles-ci s'associent avec des bactéries qui forment des nodosités à lintérieurs des racines de la plantes. Ces bactéries peuvent directement utilser l'azote de l'air.

Le nitrate d'amonium permet d'enrichir directement les sols en $NH_4^+$ et $NO_3^-$ !

L'utilisation excessive d'engrais azoté et phosphorés conduit au lessivage d'un excès de nitrate et de phosphate vers les lacs et rivières. Ces concentrations élevées sont responsables d'une croissance explosive d'algues et de plantes aquatiques, un processus nommé eutrophisation.

## Pourquoi le Nitrate d'ammonium devient-il un explosif?

Un mélange de substances à caractères redox fortement antagonistes doit toujours être considéré comme potentiellement explosif. Il en va de même des composés où coexistent des entités oxydante et réductrice.

$NH_4^+$ degré d'oxydation de l'azote = - III

$NO_3^-$
degré d'oxydation
de l'azote = +V

Le nitrate d'ammonium pur est un corps explosif car il est suceptible de rentrer dans des réactions exothermiques rapides avec émission d'une grande quantité de gaz chaud. La décomposition du nitrate a lieu pour une part selon l'équation

$$NH_4NO_3 \rightarrow ½\ NO_2 + N_2 + H_2O$$

libérant 1360 kJ/kg et pour une plus faible part

$$NH_4NO_3 \rightarrow ½\ N_2 + NO + 2\ H_2O$$

libérant 450 kJ/kg

•1921 : Site industriel de BASF à Opau en Allemagne.
Pour désagréger les stockages de l'engrais azoté fabriqué sur place (mélange de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium qui présentait l'inconvénient de prendre en masse au stockage), on utilisait une cartouche de dynamite (jouant le rôle d'amorceur). C'était alors une pratique courante, plus de 20 000 tirs de ce type avaient déjà eu lieu sans conséquences avant l'accident qui fit 500 victimes.

• Le 29 avril 1942 a eu lieu une grave explosion dans la société "Produits Chimiques de Tessenderlo" (PCT) qui a détruit tous les environs. L'explosion, en plus de dégâts matériels importants, a causé la mort de 189 personnes et en a blessé 900 autres.
La société a été reconstruite au même emplacement.
La société est actuellement classée *SEVESO seuil haut*.

•1947 : En avril 1947 à Texas City, un incendie mal géré sur un premier bateau, en partie chargé de nitrate d'ammonium, provoqua une explosion qui eut pour conséquence d'étendre l'incendie à un second bateau chargé de 960 tonnes de nitrate d'ammonium et de 1 050 tonnes de soufre, qui lui aussi explosa après remorquage au large. Les deux explosions entraînèrent la mort de plus de 500 personnes.

• En juillet 1947, à Brest, un incendie s'était déclaré sur un bateau à quai, chargé entre autres marchandises de 3 300 tonnes de nitrate d'ammonium. Après que des remorqueurs l'aient tiré dans la rade de Brest, l'explosion eut malheureusement lieu 5 heures après le début d'incendie, faisant 25 victimes et provoquant de gros dégâts dans la ville de Brest qui n'était pas encore remise des ravages de la guerre.

•1995 : Attentat d'Oklaoma City (19 avril) par Timothy Mc Veigh (160 morts et de très nombreux blessés).

Dans l'ensemble de ces accidents, force est de constater que leur origine est rarement due à un nitrate d'ammonium qui n'a pas été souillé par des composés. L'amorçage de la décomposition peut-être provoqué par des impuretés organiques, un confinement excessif, une incendie et/ou explosion. Généralement, une grande partie de ces conditions sont regroupées dans le cas de la détonation.

Les propriétés explosives faibles du nitrate d'ammonium sont considérablement augmentées quand il est mélangé à des matières combustibles: ANFO (Ammonium Nitrate Fuel Oil).

$$3n\ NH_4NO_3 + (-CH_2-)n \rightarrow 3n\ N_2 + 7n\ H_2O + n\ CO_2$$

L'apport de fuel étant destiné à brûler avec l'oxygène libéré (à savoir 16g d'oxygène par mole de $NH_4NO_3$, pesant 80g).